

Elevons la température de fusion de B d'une nouvelle quantité équivalente ; cette fois la concentration eutectique ne variera plus que de 62,5 à 72,5 % de A.

Donc, si la différence entre les températures de fusion des composants augmente en progression arithmétique, la variation de la concentration eutectique variera suivant une progression logarithmique qui tend vers zéro quand la température de fusion d'un composant tend vers l'infini.

D'après ces exemples, on doit donc s'attendre à voir varier la composition eutectique dans des limites moins larges que ne le ferait supposer la règle *b*.

Toutefois, même en tenant compte de ces corrections et en y ajoutant l'effet de la règle *d* d'après laquelle les isobares tendent à se rapprocher l'une de l'autre, il est difficile de prévoir que la composition du mélange eutectique puisse varier de telle façon qu'elle augmente en celui des deux composants qui possède le plus grand dt/dp .

L'étude du système benzène-naphtaline va démontrer qu'il peut cependant en être ainsi.

Ce mélange formant une solution idéale, il est possible de calculer la température eutectique à partir des températures et chaleurs de fusion des constituants purs.

Washburn et Read (1915) ont utilisé dans ce but les équations suivantes :

$$2,303 \lg_{10} x_A = - \frac{L_A (T_{0A} - T)}{R \cdot T_{0A} \cdot T}$$

$$\text{et } 2,303 \lg_{10} x_B = - \frac{L_B (T_{0B} - T)}{R \cdot T_{0B} \cdot T} .$$

dans lesquelles x_A et x_B sont les concentrations, L_A et L_B les chaleurs de fusion, T_{0A} et T_{0B} les températures de fusion de chacun des constituants et T , la température de fin de fusion du mélange. On résoud ces deux équations simultanément en posant : $x_A + x_B = 1$, et on obtient comme température eutectique : — 3°56.

Nous avons effectué les mêmes calculs, mais en résolvant chacune des équations séparément, en faisant varier T , et en observant ainsi la variation correspondante de x . Grâce à ce procédé on obtient la température eutectique par l'intersection des deux courbes de fusion calculées ; on peut en déduire également la concentration eutectique. Nous avons utilisé les mêmes

valeurs de L que Washburn et Read : benzène : 2370 cal/mole et naphthaline : 4.560 cal/mole.

Les température et concentration calculées sont de $-3^{\circ}47$ et 13,3 moles % de naphthaline. Il y a donc une légère différence entre les concentrations eutectiques calculée et observée (13,3 et 12,5).

On peut effectuer ces mêmes calculs pour une pression de 1000 kg/cm² en admettant que les chaleurs de fusion sont les mêmes que sous la pression atmosphérique.

Dans ce cas, la température eutectique calculée est de $20^{\circ}04$, la concentration eutectique en naphthaline est de 14,95 moles %.

La concordance parfaite entre les températures eutectiques observées et calculées tant sous la pression atmosphérique ($-3^{\circ}50$ et $-3^{\circ}47$) que sous la pression de 1000 kg/cm² ($19^{\circ}93$ et $20^{\circ}04$) ainsi qu'entre les concentrations eutectiques observée et calculée sous la pression atmosphérique, nous permet de dire que la concentration eutectique doit augmenter en naphthaline au fur et à mesure que la pression s'élève.

Afin de prouver cet énoncé, nous discuterons séparément les résultats expérimentaux obtenus pour la température et pour la concentration.

1. Température eutectique.

D'après les valeurs obtenues expérimentalement, le dt/dp du mélange eutectique est plus petit que celui de chacun des deux composants. Nous avons montré plus haut que d'après l'équation de Clapeyron-Clausius le dt/dp était proportionnel à la température absolue de fusion. On admet que la chaleur de fusion et la variation de volume à la fusion du mélange sont intermédiaires entre ces mêmes valeurs des composants purs et varient proportionnellement à la composition de l'eutectique. Les températures de fusion ne suivent pas cette loi de proportionnalité et vont influencer la valeur du dt/dp de l'eutectique.

Toutefois, si l'on admettait la règle b , on devrait s'attendre à ce que le dt/dp de l'eutectique soit intermédiaire entre ceux des composants (Diagramme VI).

Un dt/dp plus petit que celui de chacun des constituants indique que leurs isobares, mais spécialement celles de celui possédant le plus grand dt/dp , ne restent pas parallèles entre elles (règle d) ; mais ceci ne permet cependant pas de prévoir comment va varier la concentration eutectique.